

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-067847  
 (43)Date of publication of application : 10.03.1998

(51)Int.Cl. C08G 63/06  
 C08G 63/91  
 C10M107/38  
 C10M109/02  
 // G11B 5/71  
 C10N 40:18

(21)Application number : 09-116242 (71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD  
 (22)Date of filing : 18.04.1997 (72)Inventor : ABE TOSHIHIRO  
 FURUYA TAKAHIRO  
 MIYATA ICHIJI

## (30)Priority

Priority number : 08122658 Priority date : 19.04.1996 Priority country : JP  
 08175927 14.06.1996 JP

## (54) HIGHLY BRANCHED SPHERICAL POLYMER, LUBRICANT COMPRISING THE SAME AND SOLID POLYELECTROLYTE COMPRISING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a highly branched spherical polymer excellent in lubricating properties, mechanical strengths and conductivity and useful as a lubricant or a solid polyelectrolyte by chemically modifying the surface of a core comprising a highly branched spherical polymer with specified groups.

SOLUTION: This polymer is prepared by bonding at least one type of groups selected among fluorocarbon groups, hydrocarbon groups, reactive double bond containing groups and alkylene oxide groups to the surface of a core being a highly branched spherical polymer or by bonding fluorocarbon groups or hydrocarbon groups to the surface of a core being a highly branched spherical polymer through aromatic rings. The core being spherical highly branched polymer is exemplified by one having a structure derived by chain-extending a core being trimethylolpropane with bismethylolpropionic acid.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-67847

(43)公開日 平成10年(1998)3月10日

(51)Int.Cl.  
C 0 8 G 63/06  
63/91  
C 1 0 M 107/38  
109/02  
// G 1 1 B 5/71

識別記号 庁内整理番号

F I  
C 0 8 G 63/06  
63/91  
C 1 0 M 107/38  
109/02  
G 1 1 B 5/71

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数12 FD (全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-116242

(22)出願日 平成9年(1997)4月18日

(31)優先権主張番号 特願平8-122658

(32)優先日 平8(1996)4月19日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平8-175927

(32)優先日 平8(1996)6月14日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社  
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 阿部 敏浩  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72)発明者 古谷 隆博

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72)発明者 宮田 一司

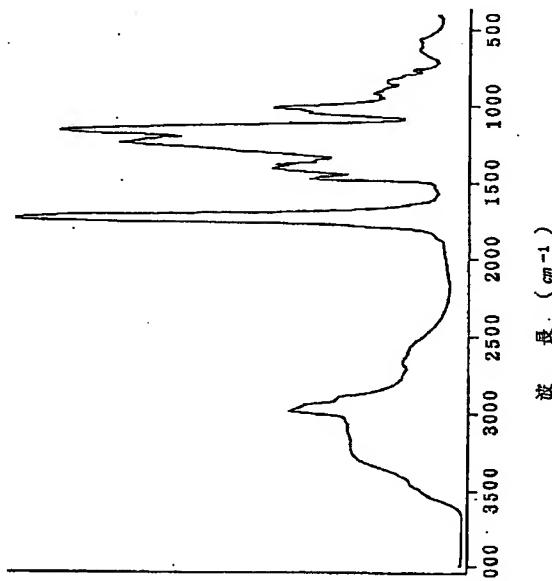
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(54)【発明の名称】 球状高分岐ポリマーおよびこの球状高分岐ポリマーからなる潤滑剤並びにこの球状高分岐ポリマーを用いた固体ポリマー電解質

(57)【要約】

【課題】 球状高分岐ポリマーを核とし、その表面にフッ化炭素基、炭化水素基、反応性二重結合基もしくはアルキレンオキサイド基から選ばれる少なくとも1種を結合させることによって、潤滑剤、化学的センサー、塗料の改質剤、分散剤、高分子電解質などに使用できる新規な球状高分岐ポリマーを得、この球状高分岐ポリマーを使用することによって、潤滑効果に優れた潤滑剤を得、また高い伝導度および機械的強度を有する固体ポリマー電解質を得る。

【解決手段】 球状高分岐ポリマーを核とし、その表面にフッ化炭素基、炭化水素基、反応性二重結合基もしくはアルキレンオキサイド基から選ばれる少なくとも1種を結合させた球状高分岐ポリマー、およびこの球状高分岐ポリマーからなる潤滑剤並びにこの球状高分岐ポリマーを用いた固体ポリマー電解質



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 球状高分岐ポリマーを核とし、その表面にフッ化炭素基、炭化水素基、反応性二重結合基もしくはアルキレンオキサイド基から選ばれる少なくとも1種を結合させた球状高分岐ポリマー

【請求項2】 球状高分岐ポリマーを核とし、これに芳香環を介してフッ化炭素基もしくは炭化水素基を結合させた球状高分岐ポリマー

【請求項3】 核となる球状高分岐ポリマーに結合するフッ化炭素基が、炭素数1以上のパーフルオロアルキル鎖あるいはパーフルオロエーテル鎖を有するフッ化炭素基である請求項1または請求項2記載の球状高分岐ポリマー

【請求項4】 フッ化炭素基もしくは炭化水素基を結合させた球状高分岐ポリマーが、平均粒子径が0.5～100nmの球状高分岐ポリマーである請求項1または請求項2記載の球状高分岐ポリマー

【請求項5】 球状高分岐ポリマーを核とし、反応性二重結合基とアルキレンオキサイド基を下記の割合で導入させた請求項1記載の球状高分岐ポリマー

$$0.05 < (B/A) < 0.7$$

$$C \leq A - B$$

(但し、Aは球状高分岐ポリマーの全官能基数、Bは反応性二重結合基数、Cはアルキレンオキサイド基数である。)

【請求項6】 核となる球状高分岐ポリマーに結合する反応性二重結合基が、アクリロイル基もしくはメタクリロイル基から選ばれる1種以上である請求項1記載の球状高分岐ポリマー

【請求項7】 核となる球状高分岐ポリマーが、2個以上の規則性樹枝状分岐に結合している多価の基核を中心とし、その多価の基核が水酸基を少なくとも2以上有する化合物であり、カルボキシル基が1以上と水酸基が少なくとも2以上有する化合物によって延長された構造を有する球状高分岐ポリマーである請求項1または請求項2記載の球状高分岐ポリマー

【請求項8】 核となる球状高分岐ポリマーが、トリメチロールプロパンを中心とし、ビスマチロールプロピオン酸によって延長された構造を有する球状高分岐ポリマーである請求項1または請求項2記載の球状高分岐ポリマー

【請求項9】 球状高分岐ポリマーを核とし、その表面にフッ化炭素基もしくは炭化水素基を結合させた球状高分岐ポリマーからなる潤滑剤

【請求項10】 球状高分岐ポリマーを核とし、その表面に芳香環を介してフッ化炭素基もしくは炭化水素基を結合させた球状高分岐ポリマーからなる潤滑剤

【請求項11】 球状高分岐ポリマーを核とし、その表面に反応性二重結合基およびアルキレンオキサイド基を結合させた球状高分岐ポリマーからなる固体ポリマー電

## 解説

【請求項12】 球状高分岐ポリマーを核とし、反応性二重結合基とアルキレンオキサイド基を結合した球状高分岐化合物と、下記のDおよびEのモノマーとの共重合によって得られる架橋したポリマーネットワーク中に、塩、可塑剤を混入してなる固体ポリマー電解質

D 1つのアクリロイル基と極性基を有するモノマー

E 1つのアクリロイル基とオキシエチレン基を有するモノマー

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は新規な球状高分岐ポリマーおよびこの球状高分岐ポリマーからなる潤滑剤並びに固体ポリマー電解質に関し、さらに詳しくは、フッ化炭素基、炭化水素基、反応性二重結合基もしくはアルキレンオキサイド基などを結合させた、潤滑剤、化学的センサー、塗料の改質剤、分散剤、高分子電解質などに使用できる球状高分岐ポリマーと、この球状高分岐ポリマーからなる潤滑剤並びに固体ポリマー電解質に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に有機ポリマーは、構造上、線状あるいは分枝状に分類されるが、最近、対称性のよい構造と高度の分枝のために球状構造をとる密な星形重合体または星形多分枝重合体（球状高分岐ポリマー）と呼ぶポリマーが開発されている。これは個々の分枝が核（nucleus）から放射状に枝分かれして、1つの核あたり少なくとも2個の枝を有するスター構造となる分枝を有するものである。球状高分岐ポリマーの合成は世代と呼ばれる単位毎に段階的に行われ、これらの大ささ、形状および性質は特殊化された最終用途に合致するように分子的に調製可能であることがわかっている。

【0003】 これらの球状高分岐ポリマーを合成するには、特開平6-93097などに示されるように、官能基の保護と脱保護、鎖の伸長を一段階毎に行うため、操作としてはかなり煩雑であり、工業的に大量合成を行うことは困難であったが、最近、E. MalmstromらによってAB2型の化合物（AとBが結合を形成する）の自己縮合による簡便な方法で合成可能な脂肪族エステル系の星形多分枝ポリマーが報告されている（macromolecules 28, 1698, 1995）。

【0004】 このような球状高分岐ポリマーについてその有用性が種々試みられており、たとえば、特表昭60-500295号のように、有機溶剤／水型エマルジョンの乳化破壊剤、製紙工業における湿潤強度向上剤、塗料のような水溶液配合における粘度改質剤などに適した稠密スターポリマーなどが開発されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、球状高分岐

ポリマーのような新規物質の研究や応用は未だ不充分で、たとえば、潤滑性、機械的強度および伝導度に優れた球状高分岐ポリマーは未だ提案されておらず、潤滑性に優れた球状高分岐ポリマーを磁気記録媒体に応用することや、薄膜としても高い機械的強度を有するとともに、室温においても高い伝導度を有する固体ポリマー電解質に応用することなども、未だ行われていない。

【0006】この発明はかかる現状に鑑み、前記球状高分岐ポリマーを化学修飾することにより、新規な球状高分岐ポリマーを提供することおよびこの球状高分岐ポリマーの新規な工業的用途を提供することを目的として、種々検討を行った結果なされたもので、潤滑剤、化学的センサー、塗料の改質剤、分散剤、固体ポリマー電解質などに使用できる応用範囲の広い球状高分岐ポリマーを提供し、この種の球状高分岐ポリマーを潤滑剤もしくは固体ポリマー電解質などに使用して、特に優れた潤滑性、機械強度、伝導度が達成されるようにしたものであり、磁気記録媒体に応用すれば、過酷な使用条件下での耐久性に優れた磁気記録媒体が得られ、また、ポリマー電池用として、薄膜としても高い機械的強度を有するとともに、室温においても高い伝導度を有する固体ポリマー電解質が得られるようにしたものである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】この発明の球状高分岐ポリマーは、球状高分岐ポリマーを核とし、その表面にフッ化炭素基、炭化水素基、反応性二重結合基もしくはアルキレンオキサイド基から選ばれる少なくとも1種を結合させて構成されており、また、球状高分岐ポリマーを核とし、これに芳香環を介してフッ化炭素基もしくは炭化水素基を結合させて構成されている。

【0008】さらに、この発明の潤滑剤は、球状高分岐ポリマーを核とし、その表面にフッ化炭素基、炭化水素基、反応性二重結合基もしくはアルキレンオキサイド基から選ばれる少なくとも1種を結合させた球状高分岐ポリマーや、球状高分岐ポリマーを核とし、これに芳香環を介してフッ化炭素基もしくは炭化水素基を結合させた球状高分岐ポリマーをそのまま応用して潤滑剤としており、同時に固体ポリマー電解質としている。

【0009】また、球状高分岐ポリマーを核とし、反応性二重結合基とアルキレンオキサイド基を結合した球状高分岐化合物と、1つのアクリロイル基と極性基を有するモノマーおよび1つのアクリロイル基とオキシエチレン基を有するモノマーの共重合によって得られる架橋したポリマーネットワーク中に、塩、可塑剤を混入して固体ポリマー電解質としている。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】この発明において、核となる球状

高分岐ポリマーは、種々開発が行われているもので、個々の分岐が核から放射状に枝分かれして、1つの核あたり少なくとも2個の枝を有するスター構造を有する分岐を有し、その合成は世代とよばれる単位毎に段階的に行われる。これらの大きさ、形状および分布は特殊化された最終用途に合致するように分子的に調製可能であることがわかっている。

【0011】また、この核となる球状高分岐ポリマーは、高分子量であっても同様の分子量を有する直鎖状ポリマーに比較して固有粘度が低く、そのため塗料や強化油回収などの粘度に関する用途に有用性がある、特に溶液にしたときの粘度の低さが特徴的であり、さらに3次元的な形状を持つため、同様の構造を持つ直鎖状ポリマーに比較して耐荷重性に優れるなどの特徴を有し、高濃度の官能基を表面に有することができる。

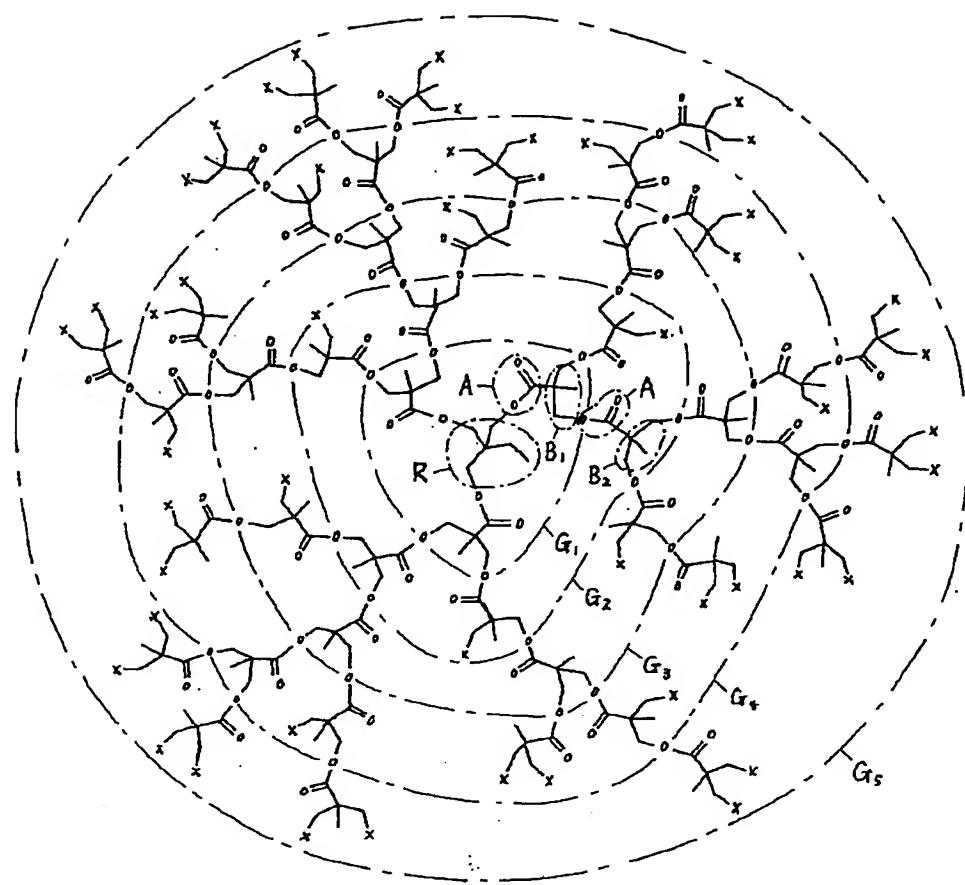
【0012】このため、フッ化炭素基、炭化水素基さらには芳香環、また反応性二重結合基とアルキレンオキサイド基などを高密度で導入することができ、これらの官能基を導入すると、球状高分岐ポリマー同士の会合が極めて少なくなるため、球状高分岐ポリマー単分子としての性質が顕著に現れる。

【0013】すなわち、一般に分岐構造の分子は直鎖構造の分子に比較して凝集しにくいため、同程度の分子量を有する一般的な直線状ポリマーに比較し、溶液混合時の粘度が著しく低く、取扱い性に優れる。さらに、結晶性が低いため、室温付近においてもイオンの運動性が妨げられず、特に、反応性二重結合基やアルキレンオキサイド基などのイオン輸率の高い官能基を高密度で導入すると、室温においても高いイオン伝導度を有する電解質とすることが可能で、高いイオン伝導性を有する固体ポリマー電解質が得られる。

【0014】また、剛直なフッ化炭素基、炭化水素基さらには芳香環を導入することによって、球状高分岐ポリマーが0.5～100nmの微小で剛直な粒子となるため、核となる球状高分岐ポリマーの特徴の一つである耐荷重性が増加し、たとえば、最近の磁気記録媒体のように、磁気記録の高密度化の要求に応えるため、磁気記録媒体と磁気ヘッドとの距離は小さくなり、相対速度はより大きくなるなど、過酷な摺動部位を有する場合、このような部位を摺動するための潤滑剤として非常に有用で、従来の低分子量のものでは満足できない潤滑効果が達成される。

【0015】このような球状高分岐ポリマーとしては、たとえば、その核となる球状高分岐ポリマーが、下記の化1

#### 【化1】



(但し、結合点は C、折曲点は  $\text{CH}_2$ 、端末は  $\text{CH}_3$  を示し、R は少なくとも 2 以上の分岐を有する分子からなる基核を示す。また  $\text{B}_1$  および  $\text{B}_2$  は少なくとも 1 以上の分岐を有する分子であって、ここでの分岐とは外殻に向かって  $\text{B}_1$  から次の世代の  $\text{B}_2$  に A を介して結合している部分をいい、基核 R または前世代の  $\text{B}_1$  と A を介して結合している部分は除く。さらに X は  $-\text{SO}_3\text{M}$  基、 $-\text{OSO}_3\text{M}$  基、 $-\text{COOM}$  基、 $-\text{PO}(\text{OM})_2\text{M}$  基、アミノ基、水酸基、エポキシ基、アミド基から選ばれる極性官能基、またはビニル基、メタクロイル基、アクリロイル基、アルキニル基から選ばれる不飽和炭素基であって、M は水素原子またはアルカリ金属原子を示す。また A は基核 R と  $\text{B}_1$  もしくは  $\text{B}_1$  と  $\text{B}_2$  の結合基をいい、官能基 X の反応によって生成する。さらに  $\text{G}_1$ 、 $\text{G}_2$ 、 $\text{G}_3$ 、 $\text{G}_4$ 、 $\text{G}_5$  は球状高分岐ポリマーの世代を示し、世代の数は 1 以上 7 以下である。) で表される構造を有し、その官能基にフッ化炭素基、炭化水素基、反応性二重結合基もしくはアルキレンオキサイド基を結合させるか、あるいは芳香環を介してフッ化炭素基もしくは炭化水素基を結合させている。

【0016】なお、上記の化 1 からわかるように、核となる球状高分岐ポリマーの最外殻に存在する官能基 X の

数は、世代が大きくなるに従って可及的に増大することとなる。

【0017】また、合成条件により最外殻以外の官能基 X が全て反応した場合も可能であるが、反応条件により上記化 1 に示すように内部に官能基 X を残すこともできる。従って、この発明における核となる球状高分岐ポリマーは、使用条件や用途によって官能基の数を容易に選択できる。

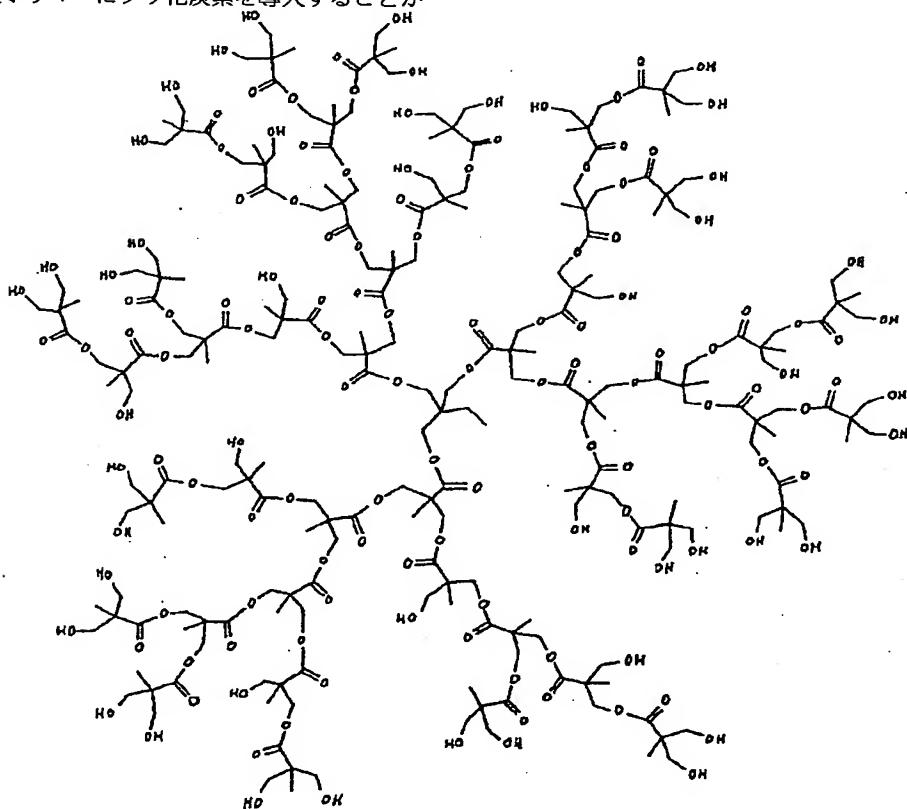
【0018】ここで、原料となる基核 R に官能基 X が結合した化合物としては、2 以上の分岐を有する化合物であればいかなる化合物でもよく、たとえば、化 1 ではトリオール化合物を原料として用いた例であるが、その他、三置換芳香族類、ホスファゼン環、アミン類が挙げられる。また、分岐成分  $\text{B}_1$  に官能基 X が結合した化合物としては、基核 R に結合した官能基 X と反応して結合基 A を生成し、次の世代の分岐成分  $\text{B}_2$  と官能基 X が結合した化合物と結合基 A を生成する化合物であればいかなる化合物でもよく、たとえば、カルボン酸類、アルコール類、アミン類、エポキシ類、不飽和炭化水素類などが挙げられる。

【0019】また、核となる球状高分岐ポリマーは、基核となる化合物に各世代を形成するのに相当する量の枝

成分となる化合物を一段階毎に反応させることで、分子量の制御が可能となり、このとき各世代の分子量を平均分子量とする球状高分岐ポリマーが得られる。この発明における核となる球状高分岐ポリマーは、その用途によつて単独の世代のものであつてもよいし、異なる世代の球状高分岐ポリマーとの混合物であつてもよい。

【0020】なお、核となる球状高分岐ポリマーとしては、Dendrimers (DSM社製；球状高分岐ポリマー)、Starburst Dendrimer Generations 3 (Aldrich社製；球状高分岐ポリマー)など、市販のものを使用してもよく、また、これら球状高分岐ポリマーの表面の官能基としては、カルボン酸、アミノ酸、アミノ基、水酸基などが、一種類で単独で存在していてもよく、数種類が混在していてもよい。

【0021】これらの核となる球状高分岐ポリマー表面への結合は、フッ化炭素基と結合させる場合、球状高分岐ポリマーの官能基Xと炭素数が1以上のフッ化アルコール、フッ化カルボン酸、フッ化アミン、フッ化エポキシまたはこれらの誘導体との反応によって行われ、核となる球状高分岐ポリマーにフッ化炭素を導入することが



(但し、結合点はC、折曲点はCH<sub>2</sub>、端末はCH<sub>3</sub>を示す。)で示されるような表面にOH基を有する球状高分岐ポリマーAを合成し、これをコハク酸無水物等の無水物、あるいはホモフタル酸などのジカルボン酸と加熱反応させて、表面にカルボン酸を有する球状高分岐ポリ

できる。このとき、フッ化炭素基と球状高分岐ポリマーは、エステル結合の他、エーテル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合などで結合される。

【0022】また、炭化水素基、反応性二重結合基もしくはアルキレンオキサイド基と結合させる場合は、球状高分岐ポリマーの官能基Xと炭素数が1以上のアルコール、カルボン酸、アミンの他、エポキシ等の複素環化合物またはこれらの誘導体との反応によって行われ、核となる球状高分岐ポリマーに炭化水素基、反応性二重結合基もしくはアルキレンオキサイド基を導入することができる。なお、アルキレンオキサイド基はオリゴマーとしてもよい。このとき、炭化水素基等の有機基と球状高分岐ポリマーは、エステル結合の他、エーテル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合などで結合される。

【0023】このような球状高分岐ポリマーの合成例としては、例えば、トリメチロールプロパンとビスマチロールプロピオン酸とを、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で加熱し、水を除去しながら反応させ、一段階毎に鎖長を延長して下記の化2

## 【化2】

マーとし、これにフッ化炭素基などの有機基を有する化合物を加熱反応させて製造される。また、フッ化炭素基などの有機基を有する酸クロライド化合物を合成し、これと球状高分岐ポリマーAを反応させるなどの方法でも製造される。

【0024】このとき、球状高分岐ポリマーAの合成中に反応しなかった官能基は分子内に残るため、球状高分岐ポリマーAには表面だけでなく内部にも官能基が若干存在することになるが、フッ化炭素基等の有機基はこれらの官能基を置き換える形で導入すればよく、また、官能基の有機基への置換の割合は、置換する有機基を有する化合物の添加量を適時変えて合成することができ、この発明の球状高分岐ポリマーを利用する用途によって異なる置換率のものが使用できる。

【0025】このようなこの発明の球状高分岐ポリマーは、潤滑剤、化学的センサー、塗料の改質剤、分散剤、高分子電解質などに使用できると考えられ、特に、フッ化炭素基もしくは炭化水素基を結合させた球状高分岐ポリマー、または芳香環を介してこれら有機基を結合させた球状高分岐ポリマーは、充分な潤滑効果を有するとともに、粒子径が小さい球状の潤滑剤として使用できる。

【0026】また、これらの球状高分岐ポリマーは、潤滑剤として使用するときは、高温、高荷重等の過酷な条件下でも直鎖状の分子に比較して耐荷重性に優れ、摺動時に転がるため、高速、低速、高負荷、低負荷にかかわらず、接触する固体間を低摩擦、低磨耗で摺動させることができ、精密機器において、起動不良や摺動時に偶発的に摩擦力が急増する問題を回避することができる。

【0027】たとえば、工業製品の中で磁気記録媒体は、テープ型では高回転のシリンダーヘッドと移動する磁気記録媒体の相対速度が6m/sec以上、ディスク型では1000rpm以上が一般となっており、この過酷な使用状態でも良好な潤滑性が必要とされるため、潤滑剤にはより高度な摺動特性が必要とされ、さらに、将来的な記録密度の向上に対応するため、磁気記録媒体の走行速度がさらに大きくなり、磁気ヘッドと激しく接触するようになると見えられ、既存の低分子量の潤滑剤では膜切れを起こすなどして対応しきれなくなる可能性があることから、過酷な条件においても潤滑性を発現するには、潤滑剤分子に耐荷重性を与える必要がある。

【0028】このような背景から、本発明者らは、様々な形状の分子に加重をかけたときの分子の変形をコンピュータシミュレーションにより調査した結果、球状高分岐ポリマーのような多数の分岐構造を有するポリマーが耐荷重性に優れていることが明らかとなった。そして、磁気記録媒体に、多数の分岐構造を有し耐荷重性に優れるこの発明の球状高分岐ポリマーを、潤滑剤として磁性層上に存在させるなどの方法で使用した場合、磁気ヘッドとの強い摺接に耐え、過酷な使用条件下でもその優れた潤滑効果が充分に発揮されて、磁気記録媒体のスチル耐久性が充分に向上され、粒子径が小さいため、スペーシングロスもなくて、貼り付きなども生じないことがわかった。

【0029】このようにして球状高分岐ポリマーを核とし、その表面にフッ化炭素基もしくは炭化水素基または

芳香環を介してこれらの有機基を結合させた球状高分岐ポリマーは、潤滑剤として使用するとき、平均粒子径が0.5nmより小さいと潤滑効果が充分に発現されず、100nmより大きいと磁気記録媒体の潤滑剤として使用したときスペーシングロスが増大して記録再生特性に支障をきたすため、平均粒子径0.5~100nmのものが好ましく使用される。

【0030】なお、この発明のフッ化炭素基を結合させた球状高分岐ポリマーを潤滑剤として利用する場合には、炭素数が1以上のパーフルオロアルキル、パーフルオロエーテル鎖などを有する化合物を用いることが好ましく、炭素数が2以上30以下、さらには5以上20以下のものを用いることがより好ましい。これらの構造は直線状でも枝別れ構造を有してもよい。また、炭化水素基を結合させた球状高分岐ポリマーを潤滑剤として利用する場合には、炭化水素基が飽和炭化水素基であることが好ましく、炭素数5以上50以下のものを用いるのが好ましい。

【0031】また、このような球状高分岐ポリマーは、単独で使用される他、二種以上混合しても使用され、さらに種々の潤滑剤、たとえば、脂肪酸またはその金属塩、脂肪族エステル、脂肪族アミド、脂肪族アルコール、モノサルファイド、パラフィン類、シリコーン化合物、脂肪族とフッ化物のエステル、他のパーフルオロポリエーテル、ポリテトラフルオロエチレン等の樹脂微粉末等と相溶性よく併用される。このときの粘度は他の添加剤を加えることにより、温度-10°C~50°Cで100cp以下の低粘度となる。これは球状高分岐ポリマー単独では、分子間の枝成分の絡み合い等の相互作用が大きく現れるのに対し、他の潤滑剤等を添加することによりこの相互作用を低減できるためと考えられる。

【0032】このような球状高分岐ポリマーを、磁気記録媒体の潤滑剤として使用するには、この種の球状高分岐ポリマーをフレオン等のフッ素系溶媒、ヘキサン、ヘプタン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール等の炭化水素系溶媒、クロロホルム等に溶解させ、これを予めポリエチレンテレフタレートフィルム等の非磁性支持体上に形成した磁性層上に、塗布あるいは噴霧して乾燥するか、もしくは逆にこの溶液中に前記の磁性層を浸漬して、乾燥するなどの方法で行われる。

【0033】また、この他、この種の球状高分岐ポリマーを、磁性粉末、結合剤樹脂、有機溶剤およびその他の必要成分とともに混合分散して磁性塗料を調製し、この磁性塗料をポリエチレンテレフタレートフィルム等の非磁性支持体上に、吹きつけもしくはロール塗りなどの任意の手段で塗布し、乾燥して磁性層を形成するなどの方法でも使用される。

【0034】なお、このときこの種の球状高分岐ポリマーを存在させる磁性層が強磁性金属薄膜層である場合

は、表面に微量の水分が付着した強磁性金属薄膜層であってもよく、さらに、ベンゾトリアゾール系等の防錆材を塗布したものや、真空蒸着、スパッタリング、プラスマ等で有機化合物や炭素や酸化珪素さらに酸化クロム等からなる保護膜層を強磁性金属薄膜層上に設けたものであってもよい。

【0035】このように磁気記録媒体に使用するこの種の球状高分岐ポリマーの使用量は、磁性層上に被着する場合、 $1\text{m}^2$ 当たり $0.1\sim2.0\text{mg}$ の範囲にするのが好ましく、この被着量が少なすぎるとときとして均一に存在させることができず、スチル耐久性を充分に向上させることができない。また、反対に多すぎると磁気ヘッドと磁性層が張り付いたりするため好ましくない。

【0036】また、磁性層中に含有させる場合は、磁性粉末に対して $0.1\text{重量\%}$ より少なくては所期の効果が得られず、 $5.0\text{重量\%}$ より多いと磁性層の強度が低下したり、磁気ヘッド汚れが生じやすくなるため、 $0.1\sim5.0\text{重量\%}$ の範囲内にするのが好ましい。

【0037】磁性層の形成は、強磁性金属薄膜層の場合、Co、Ni、Fe、Co-Ni、Co-Cr、Co-P、Co-Ni-P、Fe-Co-B、Fe-Co-Ni、Co-Ni-Fe-B、Fe-Ni、Fe-Co、Co-Pt、Co-Ni-Ptおよびこれらに酸素を加えたもの等、一般に強磁性金属薄膜層の形成に使用される強磁性材を、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング、メッキ等の手段によって非磁性支持体の片面もしくは両面に被着するなどの方法で形成される。

【0038】この他、磁性層は、磁性粉末を結合剤樹脂、有機溶剤およびその他の必要成分とともに混合分散して磁性塗料を調製し、この磁性塗料をポリエチレンテレフタレートフィルムなどの非磁性支持体上に塗布、乾燥してつくられる。

【0039】この場合、使用される磁性粉末としては、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粉末、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末と $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粉末との中間酸化状態の酸化鉄粉末、Co含有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末、Co含有 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粉末、 $\text{CrO}_2$ 粉末の他、Fe粉末、Co粉末、Fe-Ni-Cr合金粉末などの金属粉末およびバリウムフェライト粉末など、従来公知の各種磁性粉末が広く使用される。

【0040】また、結合剤樹脂としては、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、繊維素系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、ポリアクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、ポリイソシアネート化合物など、通常、磁気記録媒体の結合剤樹脂として使用されるものがいずれも好適に使用される。

【0041】さらに、有機溶剤としては、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、

トルエン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミドなど、一般に磁気記録媒体に使用されるものが単独もしくは二種以上混合して使用される。

【0042】なお、磁性塗料中には、通常使用されている各種添加剤、たとえば、研磨剤、帯電防止剤、分散剤などを任意に添加使用してもよい。

【0043】また、表面に磁性層を形成した非磁性支持体の裏面にバックコート層を設けてもよく、このバックコート層は、カーボンブラック、炭酸カルシウム等の非

10 磁性粉末を、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、ウレタン系共重合体、ポリウレタン系樹脂、繊維素系樹脂等の結合剤樹脂および有機溶剤等とともに混合分散してバックコート層用塗料を調製し、このバックコート層用塗料を、表面に磁性層を形成した非磁性支持体の裏面に、塗布、乾燥して形成される。

【0044】非磁性支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリ塩化ビニル等のプラスチックや

20 アルミニウム合金、チタン合金等が好適に使用される。また、この非磁性支持体の形状はテープ、シート、ディスク、カード等のいずれであってもよく、表面に突起を形成してもよい。

【0045】また、反応性二重結合基もしくはアルキレンオキサイド基を結合させた球状高分岐ポリマーは、表面にイオン伝導性の高い有機基を有するため、優れた伝導度が得られる。また、3次元的な球形状を持つため、同様の構造を持つ直鎖状ポリマーに比較して耐荷重性等の機械特性に優れ、固体ポリマー電解質として特に有用である。

【0046】このようなこの発明の球状高分岐ポリマーを固体ポリマー電解質として利用する場合、分子中に導入する反応性二重結合基は、核となる球状高分岐ポリマーの官能基の5%以上70%以下と置き換えるのがよく、5%より少なくては重合したときの固体ポリマー電解質の機械的強度が低下し、70%を超えると重合後のポリマー鎖の自由運動が阻害されるためイオン伝導度が低下する。

【0047】ここで、核となる球状高分岐ポリマーに結合させる反応性二重結合基としては、アクリロイル基もしくはメタクロイル基等の熱あるいは光重合可能な有機基等が挙げられる。

【0048】また、核となる球状高分岐ポリマーに導入するアルキレンオキサイド基は、球状高分岐ポリマーの全官能基数をA、反応性二重結合基数をB、アルキレンオキサイド基数をCとしたとき、下記の式

$$0.05 < (B/A) < 0.7$$

$$C \leq A - B$$

を満足させる関係とすることが好ましく、核となる球状高分岐ポリマーの残った官能基の全てをアルキレンオキ

サイド基と置き換えるかたちで導入するのが好ましい。これは、分子内に活性水素基を有する官能基が残存すると、塩が分解し、イオン伝導度の低下の原因となるためである。なお、導入するアルキレンオキサイド基の炭素数は2以上10以下が好ましい。2以上とすることで高いイオン伝導度を得ることができる。

【0049】この他、球状高分岐ポリマーと可塑剤として用いるエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどとのさらなる均一性を得るために、分子内にカーボネート基などを一部導入してもよい。

【0050】この発明における固体ポリマー電解質の作製方法としては、まず、前記の球状高分岐ポリマーを核とし、反応性二重結合基とアルキレンオキサイド基を導入した球状高分岐ポリマーとアクリル系モノマー、塩、可塑剤の混合溶液を電極上にキャストし、数分の加熱あるいは光により in situ 重合するか、あるいは溶液を固体表面上にキャストし、重合して高い機械的強度を有する薄膜を得るなどの方法で作製される。

【0051】また、この他の方法としては、溶液を適する支持体に含浸し、電極表面上あるいはフラットな面にて熱あるいは光にて重合し、補強された薄膜を得るなどの方法でも作製され、この場合の支持体としては、ポリエチレン、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリエチレン等の不織布などが挙げられる。

【0052】さらに、この発明の典型的な固体ポリマー電解質は、前記の球状高分岐ポリマーとモノマー、塩、可塑剤を含有する溶液の薄膜を重合することによって得られ、モノマーとしては、分子内に1つのアクリロイル基、1つの極性基、たとえば、カーボネート基やシアノ基を有するもの、あるいは、分子内に1つのアクリレート基とアルキレンオキサイド基 (—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—) を有するものが使用される。

【0053】可塑剤としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート系有機溶剤、またはリン酸トリメチル等のリン酸エステル系有機溶剤などを用いることができる。

【0054】また、球状高分岐ポリマーと重合させるモノマーの代表例としては、2-エトキシエチルアクリレート (EA)、アクリロニトリル (AN)、トリエチレングリコールジメチルアクリレート (TEDM)などを挙げることができる。

【0055】この発明において、球状高分岐ポリマーを重合した重合ポリマーとともに、イオン伝導性の固体ポリマー電解質を構成させる金属塩としては、従来のポリマー電解質に用いられるものがいずれも使用可能であり、その具体例を挙げると、たとえば、LiBr、LiI、LiSCN、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiC<sub>6</sub>FI<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>、LiHgI<sub>3</sub>などが挙げられる。これらの金属塩の使用量は、前記重合ポリマーに対して、通常

1～30重量%の範囲であり、特に3～20重量%の範囲内にするのが好ましい。

【0056】上記の重合ポリマーを金属塩溶液に浸漬することにより、金属塩が重合ポリマー中のエーテル酸素に錯体を形成して結合し、溶媒除去後も上記結合が保たれて、重合ポリマーを金属塩との複合体が得られる。

【0057】固体ポリマー電解質の形態は、その用途目的などによって適宜決められ、たとえば、固体ポリマー電解質をリチウム電池用の電解質として用い、かつ正負両極間のセパレータとしての機能を兼ねさせる場合は、固体ポリマー電解質をシート状に形成すればよい。このシート状の固体ポリマー電解質を得るには、前記重合ポリマーをシート状に形成し、該シート状の重合ポリマーを金属塩の有機溶媒溶液に浸漬後、有機溶媒を蒸発除去すればよい。上記シートとしては、一般にフィルムと呼ばれているようなミクロンオーダーの極めて薄いものを作製することができる。

【0058】また、この発明の固体ポリマー電解質をリチウム電池の正負両極に適用する場合は、球状高分岐ポリマー、重合モノマー、正極活性物質などを所定の割合で加え、重合させた後成形し、得られた成形体を金属塩の有機溶媒溶液に浸漬し、浸漬後、有機溶媒を蒸発除去すればよい。そうすることによって固体ポリマー電解質と正極活性物質などとが混在一体化したものが得られる。

【0059】固体ポリマー電解質を得るにあたって、金属塩を溶解する有機溶媒としては、金属塩を充分に溶解し、かつポリマーと反応しない有機溶媒、たとえば、アセトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキソラン、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、ジメチルフォルムアミドなどが用いられる。

【0060】なお、上記正極は、場合により正極活性物質とポリテトラフルオロエチレン粉末などの接着剤や電子伝導助剤とを混合してシート状に成形したものであってもよい。正極に用いる正極活性物質としては、たとえば、TiS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>、V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、VSe、NiPS<sub>3</sub>、ポリアニン、ポリピロール、ポリチオフェンの他、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>などのリチウム金属酸化物などの1種もしくは2種以上が用いられる。

【0061】このように構成されるリチウム電池は、固体ポリマー電解質がシート状物であることによって、電池の薄型化や電池作製のための作業性、封止の信頼性などの向上に寄与させることができ、また液体電解質のような漏液の心配が本質的でないといった種々の利点を有する上に、上記固体ポリマー電解質がそのリチウムイオン伝導性に優れていることにより、一次電池としての放電特性や二次電池としての充放電サイクル特性に非常に優れたものとなる。

【0062】

【実施例】次に、この発明の実施例について説明する。

## 合成例1

Aldrich社製；ビスマチロールプロピオン酸6.7 1 gと、Aldrich社製；トリメチロールプロパン0.745 gと、Aldrich社製；パラトルエンスルホン酸33.6 mgとをフラスコに仕込み、Arガスで置換した後、発生する水を除去しながら140°Cで2時間反応させ、さらに12ミリバールに減圧しながら1時間反応させた。続いて、ビスマチロールプロピオン酸を8.94 g、パラトルエンスルホン酸を44.8 mg添加し、Arガスで置換した後、発生する水を除去しながら140°Cで2時間反応させ、さらに12ミリバールに減圧しながら1時間反応させた。続いて、ビスマチロールプロピオン酸を19.1 g、パラトルエンスルホン酸を96.0 mg添加し、Arガスで置換した後、発生する水を除去しながら140°Cで2時間反応させ、さらに12ミリバールに減圧しながら1時間反応させて下記の化2【化2】で表される球状の球状高分岐ポリマーAを得た。図1はこのようにして得られた球状高分岐ポリマーAのIRスペクトルである。なお、IRの測定は、Mattson社製；FTIR(KBr法)にて、粘度測定は東京計器社製；E型粘度計を使用し、測定温度50°Cにて行った。

【0063】次いで、得られた球状高分岐ポリマーA 1



このようにして得られたフッ化炭素基を結合した球状高分岐ポリマーCについて、粘度を測定したところ650 cPであった。また、図3はこのようにして得られたフッ化炭素基を結合した球状高分岐ポリマーCのIRスペクトルで、IRは合成例1と同じ方法で測定した。

【0065】合成例2

Fluowet EA600(ヘキスト社製；フッ化アルコール)10 gとフタル酸無水物4 gをジオキサン20 gに溶解し、さらにピリジン2 gを加えて140°Cで5時間反応させた。次いで、ピリジン、ジオキサン、未反応のFluowet EA600を減圧除去し、トルエンにて再結晶を行ってベンゼン環を有するフッ化カル



このようにして得られたベンゼン環を介してフッ化炭素基を結合した球状高分岐ポリマーDについて、粘度を測定したところ850 cPであった。また、図4はこのようにして得られたベンゼン環を介してフッ化炭素基を結合した球状高分岐ポリマーのIRスペクトルで、IRは合成例1と同じ方法で測定した。

【0067】合成例3

Fluowet EA600(ヘキスト社製；フッ化アルコール)10 gとホモフタル酸4 gを140°Cで5時

gをジオキサン10 mlに溶解し、ピリジン0.8 gとコハク酸無水物0.9 gとを加えて、110°Cで3時間反応させた後、溶媒を減圧除去により取り除き、表面にCOOHを有する下記の化学式で示される球状高分岐ポリマーBを得た。なお、下記の化学式でA1は前記の化2で表される球状高分岐ポリマーAのOH基を除いた骨格を示したものである。

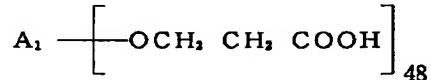
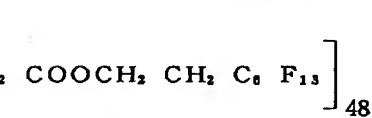


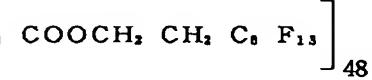
図2はこのようにして得られた球状高分岐ポリマーのIRスペクトルで、IRは合成例1と同じ方法で測定した。

【0064】このようにして得られた球状高分岐ポリマーB 2 gに、Fluowet EA600(ヘキスト社製；フッ化アルコール)10 gと、SnOを触媒量加え、発生する水を除去しながら140°Cで8時間反応させた。しかし後、未反応のFluowet EA600を減圧除去して、表面にフッ化炭素基を結合した下記の化学式で示される球状高分岐ポリマーCを得た。なお、下記の化学式でA1は前記の化2で表される球状高分岐ポリマーAのOH基を除いた骨格を示したものである。



ポン酸を得た。続いて、ベンゼン環を有するフッ化カルボン酸50 gに塩化チオニル25 gを加え、80°Cで2時間反応させた後、未反応の塩化チオニルを除去して酸クロリドを得た。

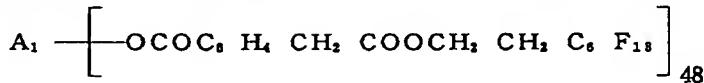
【0066】次に、合成例1と同様にして得た球状の球状高分岐ポリマーA 10 gと上記のようにして得られた酸クロリド47 gをジオキサン20 gに溶解し、さらにピリジン7 gを加えて80°Cで5時間反応させ、表面にベンゼン環を介してフッ化炭素基を結合した下記の化学式で示される球状高分岐ポリマーDを得た。なお、下記の化学式でA1は前記の化2で表される球状高分岐ポリマーAのOH基を除いた骨格を示したものである。



間発生する水を除去しながら反応させた。次いで、未反応のFluowet EA600を減圧除去し、トルエンにて再結晶を行ってベンゼン環を有するフッ化カルボン酸を得た。続いて、ベンゼン環を有するフッ化カルボン酸50 gに塩化チオニル25 gを加え、80°Cで2時間反応させた後、未反応の塩化チオニルを除去して酸クロリドを得た。

【0068】次に、合成例1と同様にして得た球状の球状高分岐ポリマーA 10 gと上記のようにして得られた

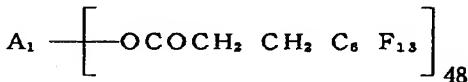
酸クロリド47gをジオキサン20gに溶解し、さらにピリジン7gを加えて80°Cで5時間反応させ、表面にベンゼン環を介してフッ化炭素基を結合した下記の化学



このようにして得られたベンゼン環を介してフッ化炭素基を結合した球状高分岐ポリマーEについて、粘度を測定したところ750cpであった。また、図5はこのようにして得られたベンゼン環を介してフッ化炭素基を結合した球状高分岐ポリマーEのIRスペクトルで、IRは合成例1と同じ方法で測定した。

#### 【0069】合成例4

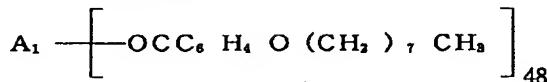
合成例1と同様にして得た球状の球状高分岐ポリマーA 10gと酸クロリド47gをジオキサン20gに溶解し、さらにピリジン7gを加えて80°Cで5時間反応させ、表面にベンゼン環を介してフッ化炭素基を結合した下記の化学式で示される球状高分岐ポリマーFを得た。なお、下記の化学式でA<sub>1</sub>は前記の化2で表される球状高分岐ポリマーAのOH基を除いた骨格を示したものである。



このようにして得られたベンゼン環を介してフッ化炭素基を結合した球状高分岐ポリマーFについて、粘度を測定したところ540cpであった。また、図6はこのようにして得られたベンゼン環を介してフッ化炭素基を結合した球状高分岐ポリマーFのIRスペクトルで、IRは合成例1と同じ方法で測定した。

#### 【0070】合成例5

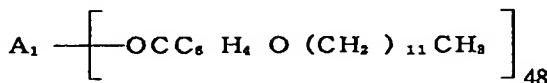
合成例1と同様にして得られた球状高分岐ポリマーA 1gをジオキサン10mlに溶解し、ラウリン酸0.8gを加え、発生する水を除去しながら140°Cで2時間反応



このようにして得られた炭化水素基を結合した球状高分岐ポリマーHについて、粘度を測定したところ600cpであった。また、図8はこのようにして得られた炭化水素基を結合した球状高分岐ポリマーHのIRスペクトルで、IRは合成例1と同じ方法で測定した。

#### 【0072】合成例7

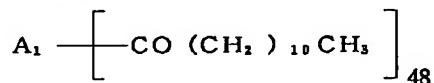
4-Dodecyl oxybenzoic acid 3.06gに塩化チオニル120gを加え、80°Cで塩化水素ガスの発生がなくなるまで加熱した。その後、未反応



このようにして得られたベンゼン環を介して炭化水素基

式で示される球状高分岐ポリマーEを得た。なお、下記の化学式でA<sub>1</sub>は前記の化2で表される球状高分岐ポリマーAのOH基を除いた骨格を示したものである。

させた。しかる後、ジオキサンおよび水を除去し、炭化水素基を結合した下記の化学式で示される球状高分岐ポリマーGを得た。なお、下記の化学式でA<sub>1</sub>は前記の化2で表される球状高分岐ポリマーAのOH基を除いた骨格を示したものである。



このようにして得られた炭化水素基を結合した球状高分岐ポリマーGについて、粘度を測定したところ650cpであった。また、図7はこのようにして得られた炭化水素基を結合した球状高分岐ポリマーGのIRスペクトルで、IRは合成例1と同じ方法で測定した。

#### 【0071】合成例6

4-Octyloxybenzoic acid 250gに塩化チオニル120gを加え、80°Cで塩化水素ガスの発生がなくなるまで加熱した。その後、未反応の塩化チオニルを除去し、減圧蒸留にて塩化物を得た。この塩化物333gを、合成例1と同様にして得られた球状高分岐ポリマーA 330gに加え、100°Cで5時間加熱し、表面にベンゼン環を介して炭化水素基を結合した下記の化学式で示される球状高分岐ポリマーHを得た。なお、下記の化学式でA<sub>1</sub>は前記の化2で表される球状高分岐ポリマーAのOH基を除いた骨格を示したものである。

の塩化チオニルを除去し、減圧蒸留にて塩化物を得た。この塩化物433gを、合成例1と同様にして得られた球状高分岐ポリマーA 330gに加え、100°Cで5時間加熱し、表面にベンゼン環を介して炭化水素基を結合した下記の化学式で示される球状高分岐ポリマーIを得た。なお、下記の化学式でA<sub>1</sub>は前記の化2で表される球状高分岐ポリマーAのOH基を除いた骨格を示したものである。

を結合した球状高分岐ポリマーIについて、粘度を測定

したところ 580 c p であった。また、図9はこのようにして得られたベンゼン環を介して炭化水素基を結合した球状高分岐ポリマーIのIRスペクトルで、IRは合成例1と同じ方法で測定した。

【0073】合成例8

合成例1と同様にして得られた球状高分岐ポリマーA 20 gとAldrich社製；2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)acetic acid 9.6 gをフ拉斯コ内で発生する水を除去しながら、140°Cで2時間反応させた。次いで、トリエチルアミン13 gをアセトン50 gに溶解したアクリロイルクロライド11.5 gを滴下した。混合物を1夜放置した後、アセトンを留去し、反応物を50 gの塩化メチレンに溶解し、これを10%塩化アンモニウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、液状の反応性二重結合基およびアルキレンオキサイド基を結合した球状高分岐ポリマーJを得た。

【0074】このようにして得られた球状高分岐ポリマーJに対する反応性二重結合基数およびアルキレンオキサイド基数は、球状高分岐ポリマーJの官能基数に対してそれぞれ30%と70%であった。また、このようにして得られた反応性二重結合基およびアルキレンオキサイド基を結合した球状高分岐ポリマーJについて、粘度を測定したところ 650 c p であった。さらに、図10

α-Fe 磁性粉末

MR-110 (日本ゼオン社製；塩化ビニル系樹脂)

N-2309 (日本ポリウレタン工業社製；ポリウレタン樹脂)

カーボンブラック

α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

シクロヘキサン

トルエン

この組成物をニーダで5時間混練し、さらにサンドミル中で6時間混合分散した後、これにさらにコロネートL (日本ポリウレタン工業社製；三官能性低分子量イソシアネート化合物)を30重量部添加し、15分間混合分散して磁性塗料を調製した。この磁性塗料を厚さ6.2 μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの両面に、乾燥後の厚さが3 μmとなるように塗布、乾燥して磁性層を形成した。しかし後、直径8.5 mmの円板状に打ち抜いた。

【0078】次に、円板状に打ち抜いたものを、合成例4で得られたフッ化炭素基を結合した球状高分岐ポリマー-0.6重量部とオレイルオレート2.4重量部とを、イソプロピルアルコール30重量部とヘキサン70重量部とを混合した溶剤に溶解して得た溶液中に、浸漬し、乾燥して、フッ化炭素基を結合した球状高分岐ポリマーを被着させ、フロッピーディスクを作製した。

【0079】実施例1におけるフロッピーディスクの作

はこのようにして得られた球状高分岐ポリマーJのIRスペクトルで、IRは合成例1と同じ方法で測定した。

【0075】合成例9

合成例1と同様にして得られた球状高分岐ポリマーA 20 gとAldrich社製；2-(2-methoxyethoxy)acetic acid 7.2 gを、フ拉斯コ内で発生する水を除去しながら、140°Cで2時間反応させ、さらに12 mbarにて減圧しながら、1時間反応させた。次いで、トリエチルアミン13 gをアセトン50 gに溶解したアクリロイルクロライド11.5 gを滴下した。混合物を1夜放置した後、アセトンを留去し、反応物を50 gの塩化メチレンに溶解し、これを10%塩化アンモニウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、液状の反応性二重結合基およびアルキレンオキサイド基を結合した球状高分岐ポリマーKを得た。

【0076】このようにして得られた球状高分岐ポリマーKに対する反応性二重結合基数およびアルキレンオキサイド基数は、球状高分岐ポリマーKの官能基数に対してそれぞれ30%と70%であった。また、このようにして得られた反応性二重結合基およびアルキレンオキサイド基を結合した球状高分岐ポリマーKについて、粘度を測定したところ 500 c p であった。

【0077】実施例1

280 重量部

50 "

25 "

3 "

7.5 "

400 "

400 "

製において、合成例4で得られたフッ化炭素基を結合した球状高分岐ポリマー-0.6重量部とオレイルオレート2.4重量部とを、イソプロピルアルコール30重量部とヘキサン70重量部とを混合した溶剤に溶解して得た溶液に代えて、合成例6で得られた炭化水素基を結合した球状高分岐ポリマー-0.6重量部とオレイルオレート2.4重量部とを、イソプロピルアルコール30重量部とヘキサン70重量部とを混合した溶剤に溶解して得た溶液を使用した以外は、実施例1と同様にしてフロッピーディスクを作製した。

【0080】比較例1

実施例1におけるフロッピーディスクの作製において、合成例4で得られたフッ化炭素基を結合した球状高分岐ポリマー-0.6重量部とオレイルオレート2.4重量部とを、イソプロピルアルコール30重量部とヘキサン70重量部とを混合した溶剤に溶解して得た溶液に代えて、オレイルオレート3.0重量部を、イソプロピルアルコ

ル30重量部とヘキサン70重量部とを混合した溶剤に溶解して得た溶液を使用した以外は、実施例1と同様にして、フロッピーディスクを作製した。

【0081】実施例1、2および比較例1で得られたフロッピーディスクについて、20°C、50%RHの条件

下で、フロッピードライブ(YE DATA社製; YD-686C)を用い、ランニングトルクを測定した。下記表1はその結果である。

【0082】

表1

	ランニングトルク (mV)
実施例1	30
〃 2	30
比較例1	50

【0083】実施例3

合成例8で合成した反応性二重結合基およびアルキレンオキサイド基を結合した球状高分岐ポリマーJと、Ethoxy ethyl acrylate、Ethylene glycol ethyl carbonate methacrylate、過酸化ベンゾイルをエチレンカーボネート/プロピレンカーボネートに溶解し溶液を調製した。調製した重合溶液を4×4cmの不織布(Holliytex fabric by Ahlstrom Filtration Inc.)上にキャストし、PETフィルムにはさんで広げた。

【0084】これを85°Cで5分間熱重合して、厚さ75μmの固体フィルムを得、補強されたフィルムを室温に冷却し、PETフィルムからはがして、高い機械的強度を有するフィルムを得た。得られたフィルムを0.22mol/lのLiPF<sub>6</sub>溶液(エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート)に浸漬した後、溶媒を乾燥し、固体ポリマー電解質を作製した。これを銅板(2.65cm×2.65cm、厚み50μm)にはさみ半電池を作製した。

【0085】実施例4

合成例9で合成した反応性二重結合基およびアルキレンオキサイド基を結合した球状高分岐ポリマーKと、Ethoxy ethyl acrylate、過酸化ベンゾイルをエチレンカーボネート/プロピレンカーボネー

トに溶解し溶液を調製した。調製した重合溶液を4×4cmの不織布(Holliytex fabric by Ahlstrom Filtration Inc.)上にキャストし、PETフィルムにはさんで広げた。

【0086】これを85°Cで5分間熱重合して、厚さ75μmの固体フィルムを得、補強されたフィルムを室温に冷却し、PETフィルムからはがして、高い機械的強度を有するフィルムを得た。得られたフィルムを0.22mol/lのLiPF<sub>6</sub>溶液(エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート)に浸漬した後、溶媒を乾燥し、固体ポリマー電解質を作製した。これを銅板(2.65cm×2.65cm、厚み50μm)にはさみ半電池を作製した。

【0087】比較例2

合成例8で合成した反応性二重結合基およびアルキレンオキサイド基を結合した球状高分岐ポリマーJに代えて、アクリロニトリルを使用した以外は、実施例3と同様にして固体フィルムを作製し、さらに固体ポリマー電解質および半電池を作製した。

【0088】実施例3、4および比較例2で得られた半電池の交流インピーダンス測定(10kHz、25°C)を行い、イオン伝導度を算出した。下記表2はその結果である。

【0089】

表2

	イオン伝導度 (S/cm)
実施例3	$6 \times 10^{-3}$
〃 4	$5 \times 10^{-3}$
比較例2	$1 \times 10^{-4}$

【0090】

【発明の効果】上記表1から明らかのように、この発明

で得られたフロッピーディスク(実施例1および2)は、比較例1で得られたフロッピーディスクに比し、ラ

ンニングトルクが低く、このことからこの発明のフッ化炭素基を結合した球状高分岐ポリマーおよび炭化水素基を結合した球状高分岐ポリマーは、潤滑性に優れていることがわかる。

【0091】また、上記表2から明らかのように、この発明で得られた半電池（実施例3および4）は、比較例2で得られた半電池に比し、イオン伝導度が高く、このことからこの発明の反応性二重結合基およびアルキレンオキサイド基を結合した球状高分岐ポリマーを固体ポリマー電解質に用いると、高いイオン伝導度が得られることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の合成例1で得られた、球状高分岐ポリマーAのIRスペクトルである。

【図2】この発明の合成例1で得られた、球状高分岐ポリマーBのIRスペクトルである。

【図3】この発明の合成例1で得られたフッ化炭素基を結合した球状高分岐ポリマーCのIRスペクトルである。

【図4】この発明の合成例2で得られたフッ化炭素基を結合した球状高分岐ポリマーDのIRスペクトルである。

【図5】この発明の合成例3で得られたフッ化炭素基を結合した球状高分岐ポリマーEのIRスペクトルである。

【図6】この発明の合成例4で得られたフッ化炭素基を結合した球状高分岐ポリマーFのIRスペクトルである。

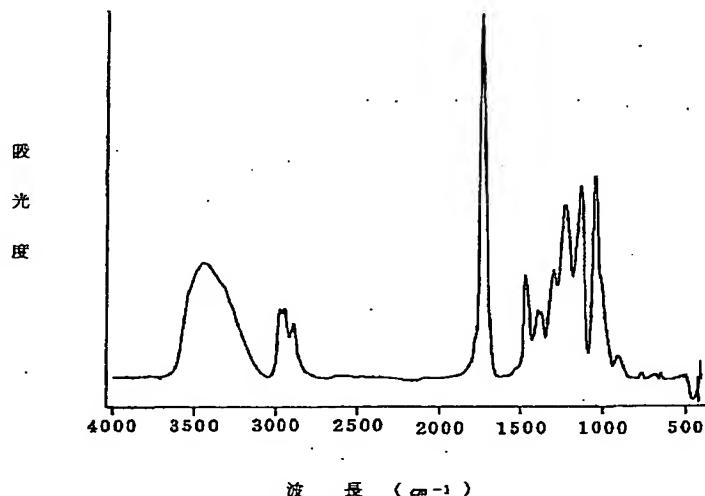
10 【図7】この発明の合成例5で得られた炭化水素基を結合した球状高分岐ポリマーGのIRスペクトルである。

【図8】この発明の合成例6で得られた炭化水素基を結合した球状高分岐ポリマーHのIRスペクトルである。

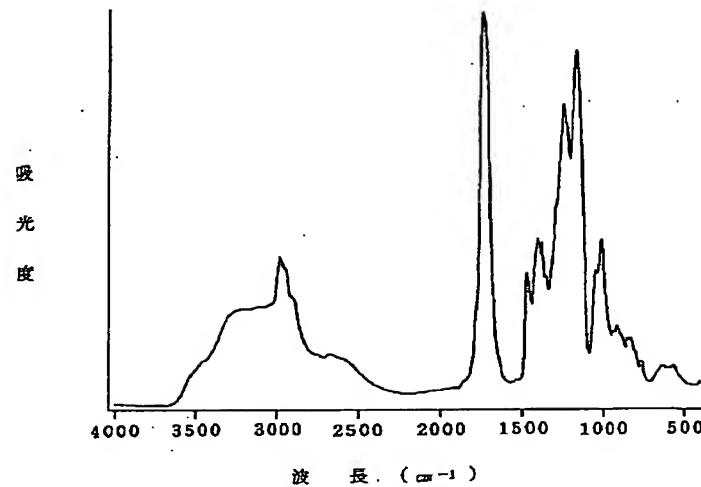
【図9】この発明の合成例7で得られたベンゼン環を介して炭化水素基を結合した球状高分岐ポリマーIのIRスペクトルである。

【図10】この発明の合成例8で得られた反応性二重結合基およびアルキレンオキサイド基を結合した球状高分岐ポリマーJのIRスペクトルである。

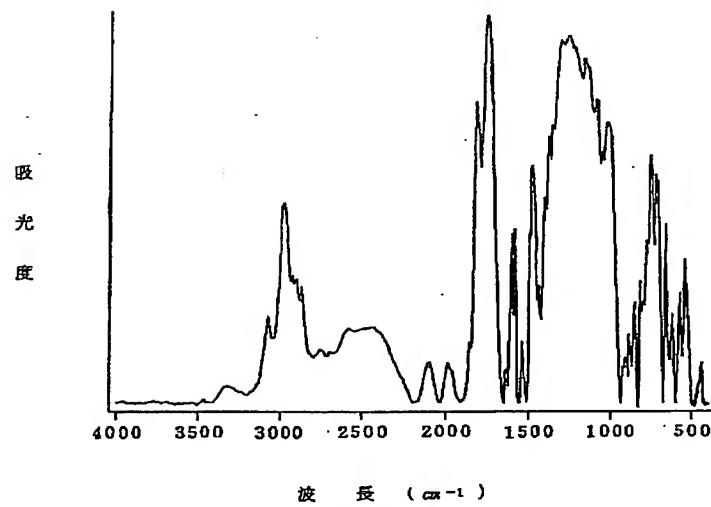
【図1】



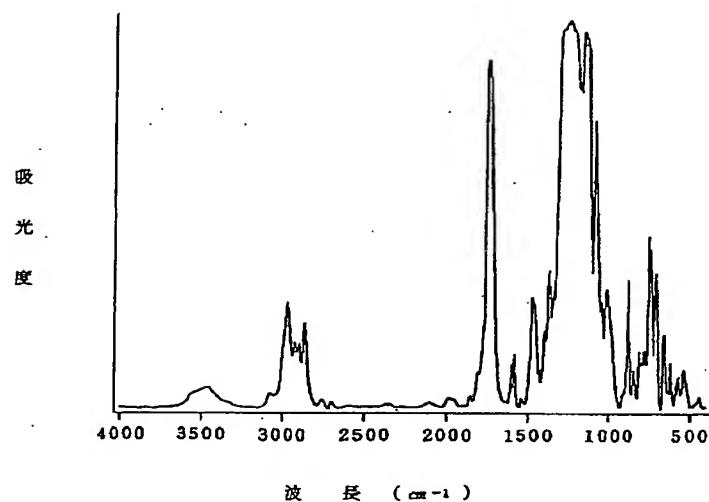
【図2】



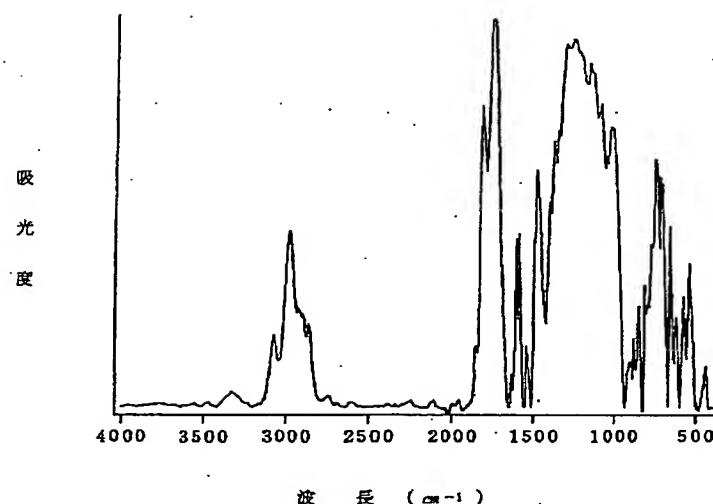
【図3】



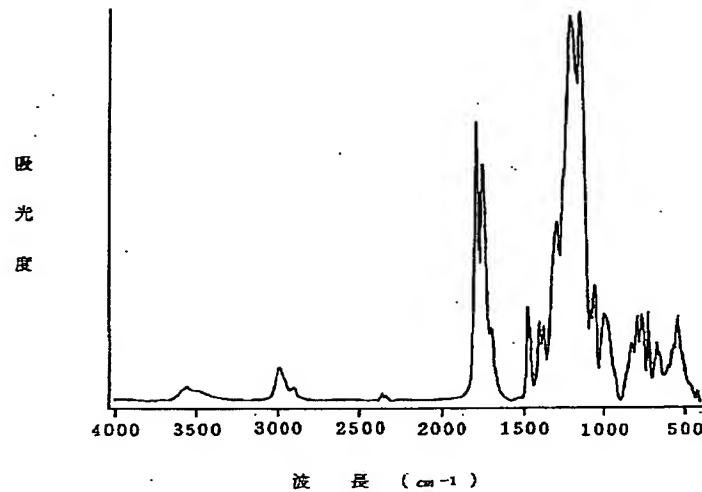
【図4】



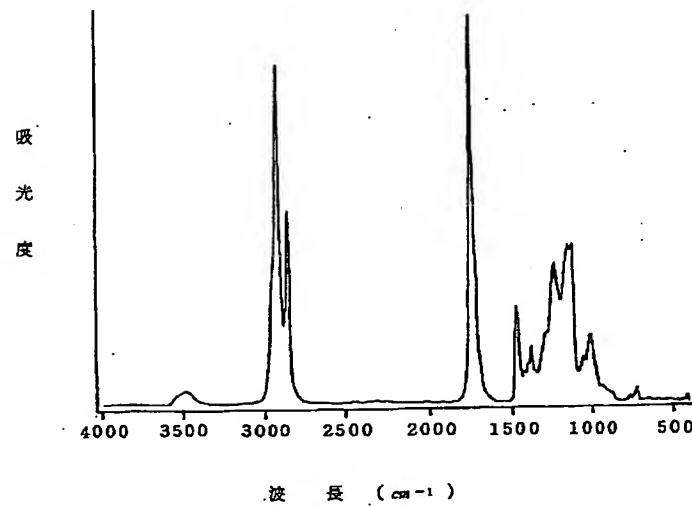
【図5】



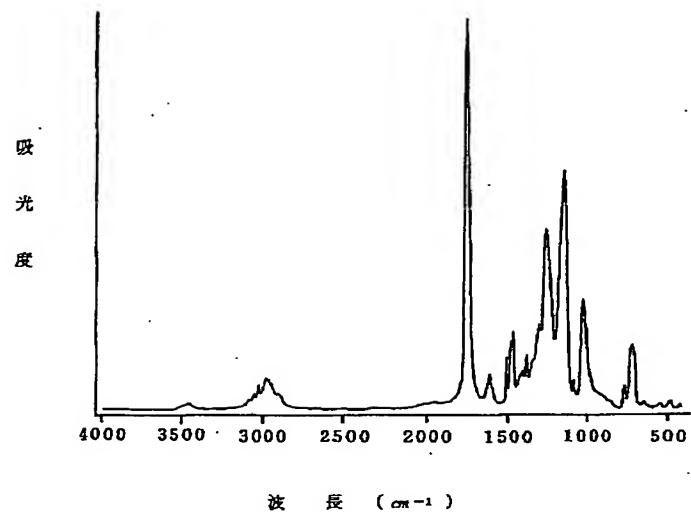
【図6】



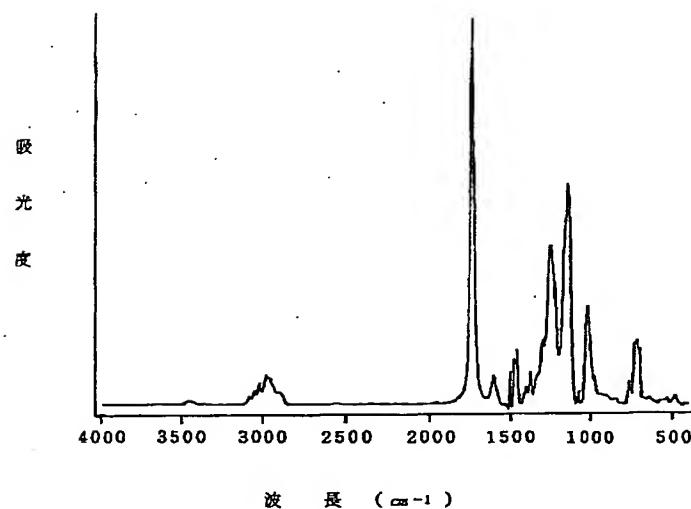
【図7】



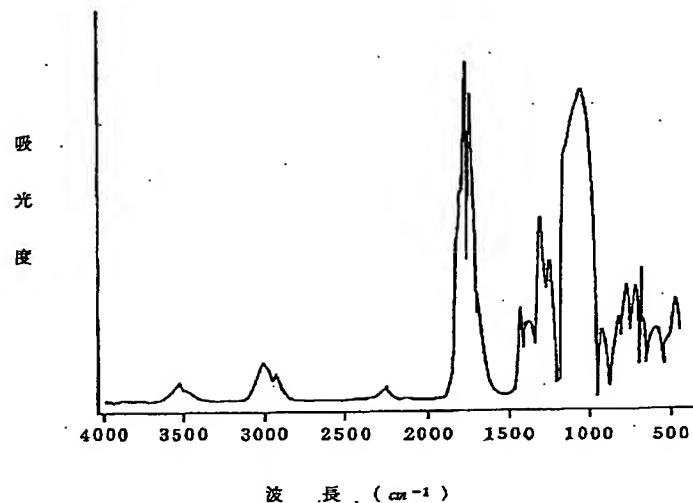
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51) Int.C1.6

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 1 O N 40:18